

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0079060
Application Number PATENT-2002-0079060

출원년월일 : 2002년 12월 12일
Date of Application DEC 12, 2002

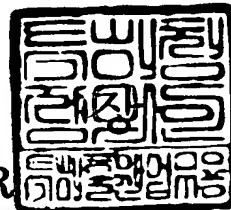
출원인 : 금호석유화학 주식회사
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2002 년 12 월 24 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.12.12
【발명의 명칭】	혼합 커플링제로부터 얻어진 라디알 형태의 공중합체
【발명의 영문명칭】	Radial copolymers from the mixed coupling agents
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김능균
【대리인코드】	9-1998-000109-0
【포괄위임등록번호】	1999-043126-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고영훈
【성명의 영문표기】	KO,Young Hoon
【주민등록번호】	611010-1018722
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 세종아파트 103동 1003호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고재영
【성명의 영문표기】	KOH,Jae YOUNG
【주민등록번호】	680830-1580317
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152 대림두레아파트 101동 1007호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최형규
【성명의 영문표기】	CHOI,Hung Kyu
【주민등록번호】	740610-1057111

【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 102동 1203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	백헌종
【성명의 영문표기】	BAIK, Hun Jong
【주민등록번호】	550707-1495711
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 102동 103호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김능균 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	3 면 3,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	13 항 525,000 원
【합계】	557,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 공역디엔 단량체와 비닐방향족 단량체로부터 얻어진 공중합체에 관한 것으로서, 유기리튬 촉매 및 탄화수소 용매 존재 하에 디엔계 단량체와 비닐방향족 단량체를 공중합시켜 형성된 리빙 중합체의 말단을 다가성 폴리실록산 화합물(multi reactive polysiloxanes)과 틴할라이드(tin halides) 화합물과의 혼합물로 이루어진 커플링제를 이용하여 커플링시켜 얻어진 라디알 형태의 공중합체에 관한 것으로, 이를 타이어에 사용할 경우 충진제로 사용되는 실리카 및 카본블랙과의 친화성이 개선되어 타이어에서 요구되는 물성 향상(습윤저항 상승, 회전저항 감소, 내마모도 상승 등)과 함께 타이어 제조시 가공성이 기존제품 보다 현저히 증가하게 된다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

혼합 커플링제로부터 얻어진 라디알 형태의 공중합체{Radial copolymers from the mixed coupling agents}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> 본 발명은 공역디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체로부터 얻어진 라디알 형태의 공중합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다가성 폴리실록산과 틴 할라이드 혼합물로 이루어진 혼합 커플링제를 이용하여 분자 말단을 커플링시킨 타이어 제조에 유용한 라디알 형태의 공중합체에 관한 것이다.

<2> 유기리튬 촉매를 이용하여 제조된 공역디엔 폴리머는 유화중합법으로 조절이 불가능한 공역디엔의 비닐구조 함량을 조절할 수 있게 되어 유화중합 스티렌-부타디엔 고무(SBR)에 비하여 습윤저항과 회전저항 특성이 우수하다. 특히 유기리튬 촉매를 이용하여 중합한 경우 분자말단에 여러 관능기를 도입하여 상온에서의 저온흐름성(cold flow)을 제어할 수 있으며, 특히 타이어에 사용되는 보강재(reinforcing material)인 카본블랙 및 실리카와의 상용성을 높여 내마모도(treadwear) 특성을 향상시킬 수 있고 회전 저항(rolling resistance)을 감소시킬 수 있으며, 또한 습윤저항(wet traction)을 향상시킬 수 있는 등의 효과를 나타낸다.

- <3> 유기리튬 촉매를 이용하여 용액중합을 통해 얻어진 공중합체 중 분자의 말단을 틴(tin) 커플링제를 사용하여 치환한 경우는, 틴 화합물이 카본블랙과 상용성이 높아 카본블랙 배합고무에서는 상기에서 언급한 효과를 얻을 수 있다. 그러나 틴 화합물을 커플링제로 사용할 경우 틴 화합물과 고무와의 결합력(Sn-C 결합)이 매우 약해 배합 중 물리적인 힘에 의하여 그 결합이 깨져 기계적 물성 저하요인이 된다. 이러한 이유로 인해, 카본블랙 배합고무보다 가공조건이 매우 가혹한 실리카 배합고무 타이어 제조에는 틴 커플링된 고무를 사용하는 것이 제한되고 있다(미합중국 특허 제4,397,994호).
- <4> 한편, 고무와 카본블랙과의 상용성을 증대시키기 위하여 분자말단을 아민 화합물의 일종인 벤조페논(benzophenone) 화합물로 변성시킴으로써 기존고무 보다 우수한 동적 특성과 기계적 물성을 획득하는 방법도 개발되었다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 고무는 배합시 가공성이 좋지 않고, 보관안정성의 중요요소인 저온흐름성(cold flow)이 높아 장기보관의 문제점을 보이고 있다(미합중국 특허 제4,555,548호, 제5,219,945호)
- <5> 그리고, 무기물 보강재인 실리카와의 상용성을 증대시키는 방법의 일례로서, 한국 특허 공개 제94-019797호 및 제94-019795호에서는 스티렌계 수지 조성물 내에 폴리디메틸실록산을 분산시킴으로써 내마모성과 내한 충격성을 현저히 향상시킨 예가 발표되어 있다. 그러나 폴리디메틸실록산을 분산시켜 제조되는 고분자 복합체는 폴리디메틸실록산과 유기고분자 수지 사이에 공유결합이 없으므로 상 분리가 일어나기 쉬우며, 폴리디메틸실록산 자체에 극성기 또는 친수성기가 없으므로 무기 충전제와의 친화력이 떨어져 상용성이 저하되는 문제가 있다.
- <6> 따라서, 이러한 유·무기 혼성소재를 개발하기 위해서는 서로의 혼화성을 증진시키기 위해, 반응이 용이한 유기물질인 고분자의 개질이 필수적인 바, 물리적 방법에 의한

고분자의 개질에 대한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 이의 일환으로, 한국특허 공개 제 95-704405호에서는 리빙 중합체 블록의 말단에 헥사메틸클로트리실록산을 중합시키는 예가 발표되어 있다. 이 경우 폴리실록산과 유기상 분리문제는 다소 해결되었으나, 전술한 기술들과 마찬가지로 폴리디메틸실록산 자체에 작용기에 해당하는 극성기 또는 친수성기가 없으므로 무기 충전제와의 친화력이 떨어져 상용성이 저하되는 문제가 있다.

<7> 이러한 문제를 해결하기 위하여 리빙 음이온 중합 말단을 에틸렌옥사이드(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 26, 2031 (1988)), 디페닐에틸렌(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 30, 2349 (1992)), N-(벤질리덴)-트리메틸실릴아민(Makromol. Chem., 184, 1355 (1983)) 등으로 반응시킨 예가 있으나, 이들은 실록산 기를 함유하지 않아서 무기 충전제와의 충분한 상용성을 얻기에는 그 한계가 있다.

<8> 이에 따라 극성기를 함유하면서, 리빙 중합체 음이온과 반응 가능한 신규 커플링제를 사용한 고분자의 개발이 요구되어 왔다.

<9> 한편, 중합체의 말단을 틴 할라이드와 실리콘 할라이드 혼합물을 커플링제로 사용하여 카본블랙 배합에서 향상된 물성을 얻는 방법이 보고된 바 있으나(미합중국 특허 6,329,467 B1), 실리카와 친화성이 있는 관능기를 보유하고 있지 않아 실리카와의 상용성이 떨어져 실리카 배합고무 타이어 제조에는 그 사용이 제한된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

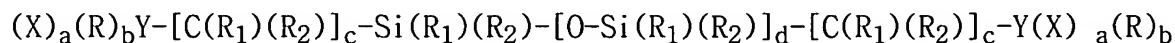
<10> 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 실리카와의 상용성을 개선시키면서 카본블랙과도 친화성을 유도하며 또한 타이어 제조시 가공성측면에서 유리한 고무를

개발하기 위해 연구 노력하던 중, 무기물인 실리카와 친화력이 우수한 폴리실록산 화합물과 카본블랙과 가공성이 우수한 틴 할라이드 화합물의 혼합물을 이용하여 고무의 말단을 혼합변성시킨 결과, 실리카-카본블랙 배합제품에서 기존 고무보다 기계적 물성과 동적 물성(습윤저항, 회전저항)이 향상된 타이어용 고무를 제공할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<11> 따라서, 본 발명의 목적은 타이어용 실리카-카본블랙 배합고무에서 기존의 고무보다 기계적 물성과 동적 물성을 향상시킬 수 있는 라디알 형태의 공중합체를 제공하는 데 있다.

<12> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 라디알 형태의 공중합체는 공역디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체를 탄화수소 용매 및 루이스 염기 하에서 유기리튬 촉매 존재 하에 공중합하여 얻어진 리빙중합체 말단을, 다음 화학식 1로 표시되는 다가성 폴리실록산과 다음 화학식 2로 표시되는 틴 할라이드 혼합물로 이루어진 혼합 커플링제를 이용하여 커플링시켜 얻어진 것임을 그 특징으로 한다.

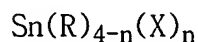
<13> 【화학식 1】



<14> 상기 식에서, X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로젠 원자이고; Y는 Si 또는 C 이고; R은 메틸, 에틸, 프로필기 등을 포함한 탄소 원자수 20이하의 저급 알킬기, 또는 $(X)_e(R_1)_fBz$ 이며; R_1 은 R과 같거나, 수소원자, 할로젠으로 치환된 알킬기, 또는 할로젠으로 치환된 실란기이며; R_2 는 X 또는 R_1 과 같거나, $(X)_g(R_1)_hC-[C(R_1)(R_2)]_{c-1}$ 이고; a는 1~3이며, b는 0~2이고, $a + b = 3$ 이며; c는 1~1000; d는 1~50000이고; e와 f

는 각각 0~5이며, $e + f = 5$ 이고; g 와 h 는 각각 0~3이며, $g + h = 3$ 이고; Bz 는 벤젠 환이다.

<15> 【화학식 2】



<16> 상기 식에서, R 은 메틸, 에틸, 프로필기 등을 포함한 탄소원자수 20이하의 저급 알킬기이며; X 는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로겐 원자이며, n 은 1~3의 정수이다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<18> 본 발명의 공중합체는 공역디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체로부터 얻어진 것으로서, 이때 사용되는 공역디엔계 단량체는 부타디엔 또는 이소프렌 화합물류이며, 비닐 방향족 화합물은 스티렌 및 알파메틸 스티렌류를 들 수 있다.

<19> 공중합체는 일반적으로 비닐 방향족계 화합물이 5~50중량%, 공역디엔계 화합물 50~95중량%의 조성이 적합하며, 스티렌계 화합물의 함량이 5중량% 미만인 경우는 내마모도 및 습윤저항 특성향상을 기대할 수 없으며, 50중량% 초과인 경우는 내마모도와 발열 특성의 향상을 기대할 수 없다.

<20> 본 발명의 공중합체는 상기의 단량체를 유기 리튬 촉매의 존재 하에서 탄화수소 용매 중에서 공중합시켜 리빙 중합체를 얻은 다음, 여기에 커플링제를 이용하여 분자 말단을 커플링시켜 얻어진다. 리빙 중합체 형성시 유기 리튬 촉매로는 적어도 1개 이상의 리

튴원자를 결합한 탄화수소, 예를 들면 에틸 리튴, 프로필 리튴, n-부틸 리튴, sec-부틸 리튴, tert-부틸 리튴, 페닐 리튴, 프로페닐 리튴, 헥실 리튴, 1,4-디리티오-n-부탄, 1,3-디(2-리티오-2-헥실)벤젠 등을 들 수가 있으며, 특히 바람직하기로는, n-부틸 리튴, sec-부틸 리튴을 들 수 있다. 이 유기 리튴 촉매는, 1종 뿐 아니라 2종 이상의 혼합물로 서도 사용된다. 유기 리튴 촉매의 함량은 생성 중합체의 목표 분자량에 따라 달라질 수 있으나, 통상 단량체 100g당 0.1~5 밀리몰, 바람직하기로는 0.3~3밀리몰이다.

<21> 중합에 사용되는 탄화수소 용매로서는, n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔 등을 들 수가 있으며, 특히 바람직하기로는 n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다.

<22> 용액중합에 있어서 단량체들은 탄화수소 용매 내에서 5~40중량%로 존재한다. 더 바람직하게는 약 10~25중량%의 단량체를 함유하는 것이 유리하다.

<23> 중합반응은 중합용액에 유기리튴 화합물과 루이스 염기인 테트라하이드로퓨란을 가 하여 개시시킨다. 루이스 염기인 테트라하이드로퓨란은 중합에 사용되는 탄화수소 용매에 대하여 약 50ppm 내지 45,000ppm 범위 내에서 사용되는 것이 바람직하다. 전형적인 중합반응 개시온도는 약 0~60℃ 사이에서 유지한다. 일반적으로 개시온도는 약 10~50℃에서 유지하는 것이 바람직하다. 반응압력은 0~5kgf/cm²가 적절하다.

<24> 중합반응은 단량체 모두가 공중합체로 전환될 때까지 충분한 시간동안 진행한다. 달리 말하면 중합반응은 높은 전환율이 실현될 때까지 실행한다. 통상적으로 반응시간은 30분~200분 사이가 적절하다. 중합물의 미세구조 조절을 위해 사용되는 루이스 염기 화합물로는 테트라하드로퓨란, N, N, N, N-테트라 메틸에틸렌디아민(TMEDA), 디-n-프로필 에테르(di-n-propyl ether), 디이소프로필 에테르(di-isopropyl ether), 디-n-부틸

에테르(di-n-butyl ether), 에틸부틸 에테르(ethyl butyl ether), 트리에틸렌 글리콜(triethylene glycol), 1,2-디메톡시벤젠(1,2-dimethoxybenzene), 트리메틸아민(trimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine)을 통상적으로 사용하며, 이중 테트라하이드로퓨란, N, N, N, N-테트라 메틸에틸렌디아민이 바람직하다.

<25> 본 발명의 공중합체는 반응완료 시점에 중합물의 말단을 다가성 폴리실록산할라이드 화합물과 틴 할라이드 화합물의 혼합물을 이용하여 중합물의 활성말단을 변성시켜 얻어지는데, 이때 폴리실록산 화합물은 상기 화학식 1과 같은 구조를 갖는 반응성 폴리실록산 화합물이다. 구체적인 예로는,

α, ω -비스(2-트리클로로실릴에틸)폴리디메틸실록산, α, ω -비스(2-디클로로메틸실릴에틸)폴리디메틸실록산, α, ω -비스(2-클로로디메틸실릴에틸)폴리디메틸실록산 등을 들 수 있다.

<26> 틴 할라이드 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, 예를 들면 틴테트라클로라이드, 트리클로로메틸 틴, 디클로로디메틸 틴, 트리메틸틴 클로라이드 등을 들 수 있으며, 이 중 틴테트라클로라이드와 트리메틸틴 클로라이드가 가장 바람직하다.

<27> 혼합 커플링제에서, 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 화합물 대비 틴 할라이드 화합물의 몰비는 50:50~95:5인 것이 바람직하다.

<28> 커플링제의 함량은 음이온 중합체의 활성말단의 몰수 대비하여 1/20~1/4이며, 더 바람직하게는 1/10~1/6 이다.

- <29> 얻어진 중합체의 무늬점도(ML 1+4@100)는 10~160 사이 값을 보이며, 일반적으로 30~150 사이이다. 미세구조 중 공역디엔계 화합물의 비닐함량은 10~90중량%이며, 통상적으로는 30~80중량%이다.
- <30> 본 발명에서 합성된 중합체의 분석은 NMR(nuclear magnetic resonance)을 이용하여 공역디엔 화합물의 미세구조와 공역디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 조성비, 공역디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 랜덤 및 블록비율을 분석하였으며, 분자량(Mw), 분자량분포도(Mwd)는 GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여 분석하였다. 고무의 무늬점도는 무늬점도기를 이용하여 분석하였다.
- <31> 본 발명을 하기 실시 예로 상세하게 설명하면 다음과 같다. 다음 실시 예는 본 발명에 따른 SBR 랜덤 공중합체의 제조방법과 커플링정도, 무늬점도 및 중합체내의 비닐결합 생성정도에 대하여 설명하고 있다. 여기에 기재된 실시 예는 본 발명의 설명을 위한 목적일 뿐 본 발명의 범위를 제한하려는 의도로 제공되는 것은 아니다. 특별한 언급이 없는 한 모든 백분율(%)은 중량기준으로 하며, 랜덤화제의 투입량은 용매인 시클로헥산 투입량 기준으로 표기하였다.
- <32> **비교예 1**
- <33> 본 비교예 에서는 본 발명의 기술을 이용하여 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조한다.
- <34> 스티렌 204g(34중량%), 1,3-부타디엔 396g(66중량%)과 사이클로헥산 3,000g을 10L 반응기에 공급한 후 테트라하이드로퓨란 15g(사이클로헥산 대비 5000ppm)을 반응기에 공

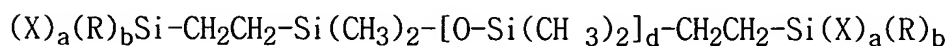
급하였다. 공급이 완료되면 교반기를 돌리면서 반응기 내부온도를 35℃로 조절하였다. 반응기 온도가 설정한 온도에 도달하면 n-부틸리튬 2.7mmol을 반응기에 투입하여 단열승온반응을 진행시켰다. 중합반응 정도는 반응온도변화를 관찰하여 결정하며, 반응도중 소량의 반응물을 수시로 취하여 단량체 비율과 반응 전환율을 분석하였다. 반응온도가 최고온도에 도달 할 시점에 반응말단을 부타디엔으로 치환시키기 위하여 추가 1,3-부타디엔 12g(2 중량%)을 공급하였다.

<35> 추가 부타디엔 공급이 완료되면 다음 화학식 3과 같은 구조를 가지면서 주쇄의 반복단위인 $-O-Si(CH_3)_2-$ 수(d)가 13인 커플링제 α, ω -비스(2-트리클로로실릴에틸)폴리디메틸실록산(Mn 1345) 0.364mmol을 반응기에 공급한 후 일정시간 방치하여 커플링 반응을 진행시켰다. 커플링 반응이 끝나면 산화방지제인 BHT(Butylated Hydroxy Toluene) 6g(1phr)을 반응기에 투입하여 반응을 종료시켰다.

<36> 상기 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하였다.

<37> NMR을 이용하여 분자 미세구조를, GPC를 이용하여 분자량, 커플링도 및 분자량분포도를 분석하였으며, 고무의 동적 특성은 DMTA를 이용하여 분석하였다. 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

<38> 【화학식 3】



<39> 여기서, a, b는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

<40> 비교예 2

<41> 스티렌 204g(34중량%), 1,3-부타디엔 396g(66중량%)과 사이클로헥산 3000g을 10L 반응기에 공급한 후 테트라하이드로퓨란 15g(사이클로헥산중 5000ppm)을 반응기에 공급하였다. 공급이 완료되면 교반기를 돌리면서 반응기 내부온도를 35℃로 조절하였다. 반응기 온도가 설정한 온도에 도달하면 n-부틸리튬 2.7mmol을 반응기에 투입하여 단열승온 반응을 진행시켰다. 중합반응 정도는 반응온도변화를 관찰하여 결정하며, 반응도중 소량의 반응물을 수시로 취하여 단량체 비율과 반응 전환율을 분석하였다. 반응온도가 최고 온도에 도달할 시점에 반응말단을 부타디엔으로 치환시키기 위하여 추가 1,3-부타디엔 12g(2 중량%)을 공급하였다.

<42> 추가 부타디엔 공급이 완료되면 틴 테트라클로라이드 0.40mmol을 반응기에 공급한 후 일정시간 방치하여 커플링반응을 진행한 후 비교예 1과 같은 방법으로 중합된 고무를 분석하였다. 그 결과는 다음 표 1에 나타낸 바와 같다.

<43> **비교예 3**

<44> 스티렌 204g(34중량%), 1,3-부타디엔 396g(66중량%)과 사이클로헥산 3000g을 10L 반응기에 공급한 후 테트라하이드로퓨란 15g(사이클로헥산 중 15000ppm)을 반응기에 공급하였다. 공급이 완료되면 교반기를 돌리면서 반응기 내부온도를 35℃로 조절하였다. 반응기 온도가 설정한 온도에 도달하면 n-부틸리튬 2.7mmol을 반응기에 투입하여 단열승온반응을 진행하였다. 중합반응 정도는 반응온도변화를 관찰하여 결정하며, 반응도중 소량의 반응물을 수시로 취하여 단량체 비율과 반응 전환율을 분석하였다. 반응온도가 최고 온도에 도달할 시점에 반응말단을 부타디엔으로 치환시키기 위하여 추가 1,3-부타디엔 12g(2 중량%)을 공급하였다. 추가 부타디엔 공급이 완료되면 사염화실리콘 0.40mmol을

반응기에 공급한 후 일정시간 방치하여 커플링반응을 진행한 후 비교예 1과 같은 방법으로 중합된 고무를 분석하였다. 그 결과는 다음 표 1과 같다.

<45> 【표 1】

	커플링율(%)	Oil 투입전 무 늑점도 (ML@1+4 100℃)	Oil 투입후(1) 무늑점도 (ML@1+4 100℃)	스티렌함량 (%)	비닐함량 (%)	분자량 분포도(2)
비교예 1	58	128	52	29.5	36.5	2.1
비교예 2	57	127	51	29.7	35.6	2.0
비교예 3	58	129	53	30.2	36.2	2.0

(주)

(1) Aromatic oil 37.5phr 투입후의 무늑점도

(2) 분자량 분포도 : total 분자량의 분포도를 표시함.

<46> 실시예 1

<47> 본 실시예 1에서 커플링제로 폴리 실록산화합물과 틴 테트라클로라이드를 혼용하되, 그 혼합비를 달리하면서 이에 따른 커플링율 변화를 살펴보고 물성과 가공성의 영향을 살펴보았다.

<48> 스티렌 204g(34중량%), 1,3-부타디엔 396g(66중량%)과 사이클로헥산 3000g을 10L 반응기에 공급한 후 테트라하이드로퓨란 15g(사이클로헥산 중 5000ppm)을 반응기에 공급하였다. 공급이 완료되면 교반기를 돌리면서 반응기 내부온도를 35℃로 조절하였다. 반응기 온도가 설정한 온도에 도달하면 n-부틸리튬 2.7mmol을 반응기에 투입하여 단열승

온반응을 진행시켰다. 반응온도가 최고온도에 도달 할 시점에 반응말단을 부타디엔으로 치환시키기 위하여 추가 1,3-부타디엔 12g(2 중량%)을 공급하였다.

<49> 추가 부타디엔 공급이 완료되면 상기 화학식 3으로 대표되며 주쇄의 반복단위인 $-O-Si(CH_3)_2-$ 수(d)가 13인 폴리실록산 할라이드(Mn 1345) 0.30mmol과 틴 테트라클로라이드 0.068mmol을 반응기에 공급한 후 일정시간 방치하여 커플링반응을 진행시켰다. 커플링반응이 끝나면 산화방지제인 BHT 6g(1phr)을 반응기에 투입하여 반응을 종료시켰다. 이후 절차는 상기 비교예 1과 같으며, 중합물의 분석결과는 다음 표 2에 나타내었다.

<50> 실시예 2

<51> 실시예 1과 같은 방법으로 반응을 진행하되, 상기 화학식 3으로 대표되며 주쇄의 반복단위인 $-O-Si(CH_3)_2-$ (d)가 13인 폴리실록산 할라이드(Mn 1345) 0.257mmol과 틴 테트라클로라이드 0.110mmol을 반응기에 공급한 후 일정시간 방치하여 커플링반응을 진행하였다. 커플링반응이 끝나면 산화방지제인 BHT 6g(1phr)을 반응기에 투입하여 반응을 종료시켰다. 이후 절차는 상기 비교예 1과 같으며, 중합물의 분석결과는 다음 표 2에 나타내었다.

<52> 실시예 3

<53> 실시예 1과 같은 방법으로 반응을 진행하되, 상기 화학식 3으로 대표되며 주쇄의 반복단위인 $-O-Si(CH_3)_2-$ (d)가 13인 폴리실록산 할라이드(Mn 1345) 0.368mmol을 반응기에 공급한 후 일정시간 방치하여 커플링반응을 진행하였다. 커플링반응이 끝나면 트리메틸틴 클로라이드 1.09mmol을 반응기에 투입하여 말단을 틴 화합물로 치환토록한후 산

화방지제인 BHT 6g(1phr)을 반응기에 투입하여 반응을 종료시켰다. 이후 절차는 상기 비교예 1과 같으며, 중합물의 분석결과는 다음 표 2에 나타내었다.

<54> 실시예 4

<55> 본 실시예 4에서는 커플링제로 사용되는 폴리실록산 화합물 분자량에 따른 커플링을 변화를 살펴보고 물성과 가공성의 영향을 살펴보았다.

<56> 상기 화학식 3으로 대표되며 주쇄의 반복단위인 $-O-Si(CH_3)_2-(d)-$ 가 7인 폴리실록산 할라이드(Mn 901) 화합물 0.257mmol과 틴 테트라클로라이드 0.110mmol을 반응기에 공급하여 커플링 반응을 진행하였다. 커플링 반응후 산화방지제인 BHT 6g(1phr)을 반응기에 투입하여 반응을 종료시켰다. 이후 절차는 상기 비교예 1과 같으며, 중합물의 분석결과는 다음 표 2에 나타내었다.

<57> 실시예 5

<58> 본 실시예 5에서 커플링제로 사용되는 폴리실록산 화합물 분자량에 따른 커플링을 변화를 살펴보고 물성과 가공성의 영향을 살펴보았다.

<59> 상기 화학식 3으로 대표되며 주쇄의 반복단위인 $-O-Si(CH_3)_2-(d)-$ 가 20인 폴리실록산 할라이드(Mn 1863) 화합물 0.257mmol과 틴 테트라클로라이드 0.110mmol을 반응기에 공급하여 커플링 반응을 진행하였다. 커플링 반응후 산화방지제인 BHT 6g(1phr)을 반응기에 투입하여 반응을 종료시켰다. 이후 절차는 상기 비교예 1과 같으며, 중합물의 분석결과는 다음 표 2에 나타내었다.

<60>

【표 2】

	커플링율 (%)	Oil 투입전 무늬점 도 (ML@1+4 100℃)	Oil 투입후* 무늬점 도 (ML@1+4 100℃)	스티렌 함량(%)	비닐함량 (%)	분자량 분포도
실시예 1	58	128	52	29.5	36.2	2.10
실시예 2	57	126	50	30.1	36.3	1.90
실시예 3	59	129	53	29.6	36.5	1.85
실시예 4	58	127	52	29.3	36.2	1.95
실시예 5	59	129	53	29.5	36.1	2.01
* Aromatic oil 37.5 phr(part per hundred rubber) 투입 후 무늬점도						

<61> 실험예 1~8

<62> 본 실험예에서는 상기 실시예 및 비교예에 따라 얻어진 폴리머를 사용하여 실리카 배합을 실시하여 배합 가공성과 배합 후의 물성 및 동적 특성을 비교하였다. 배합조건은 다음 표 3과 같다. 그리고, 물성 및 동적 특성 측정 결과는 다음 표 4에 나타낸 바와 같다.

<63>

【표 3】

배합조성	함량 (g)
Polymer	100
Stearic acid	2.0
ZnO	3.0
Silica #175	50
Aromatic oil	20
Si-69	4.0
CZ	2.0
DPG	2.0
Sulfur	1.6
Total	184.6
* Si-69 : Bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfane * DPG : 1,3-Diphenyl guanidine * CZ : N-Cyclohexylbezothiazyl sulfenamide	

【표 4】

	실험예 1	실험예 2	실험예 3	실험예 4	실험예 5	실험예 6	실험예 7	실험예 8
공중합체	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
커플링제	PS ¹⁾	SnCl ₄	SiCl ₄	PS ¹⁾ /SnCl ₄	PS ¹⁾ /SnCl ₄	PS ¹⁾ / SnCl(Me) ₃	PS ²⁾ /SnCl ₄	PS ³⁾ /SnCl ₄
커플링제 몰비율 (%)	100	100	100	81.5/18.5	69.8/30. 2	25.2/74.7	69.8/30. 2	69.8/30. 2
컴파운드 무늬점도 (ML100@1+4)	100	80	99	88	85	99	86	85
경도 (Shore-A)	66	67	66.5	66	66	67	66	66
인장강도 (kgf/cm ²)	176	147	170	174	172	174	175	176
300%모듈러스 (kgf/cm ²)	98	85	89	95	94	95	95	93
신장률(%)	460	500	490	450	480	490	480	470
Tg(℃)	-7.9	-9.4	-9.7	-8.4	-8.2	-9.1	-8.2	-8.0
tan δ at 0℃	0.6817	0.6764	0.6690	0.6950	0.6901	0.6955	0.7010	0.7113
tan δ at 60℃	0.0717	0.0786	0.0725	0.0702	0.0710	0.0710	0.0711	0.0698

* PS¹⁾: 다가성 폴리실록산 (Mn 1345)
 * PS²⁾: 다가성 폴리실록산 (Mn 901)
 * PS³⁾: 다가성 폴리실록산 (Mn 1863)

<65> 실험예 9~16

<66> 본 실험예에서는 상기 실시예 및 비교예에 따라 얻어진 폴리머를 사용하여 실리카-카본블랙 배합을 실시하여 배합 가공성과 배합 후의 물성 및 동적 특성을 비교하였다. 배합조건은 다음 표 5와 같다. 그리고, 물성 및 동적 특성 측정 결과는 다음 표 6에 나타낸 바와 같다.

<67> 【표 5】

Item	함량 (g)
Polymer	100
Stearic acid	2.0
ZnO	3.0
Silica #175	20
Carbon black (N-330)	30
Aromatic oil	18.0
Si-69	1.6
CZ	2.0
DPG	2.0
Sulfur	1.5
Total	180.1
* Si-69: Bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfane * DPG: 1,3-Diphenyl guanidine * CZ: N-Cyclohexylbezothiazyl sulfenamide	

1020020079060

출력 일자: 2002/12/26

<68>

【표 6】

	실험예 9	실험예 10	실험예 11	실험예 12	실험예 13	실험예 14	실험예 15	실험예 16
공중합체	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
커플링제	PS ¹⁾	SnCl ₄	SiCl ₄	PS ¹⁾ /SnCl ₄	PS ¹⁾ /SnCl ₄	PS ¹⁾ / SnCl(Me) ₃	PS ²⁾ /SnCl ₄	PS ³⁾ /SnCl ₄
커플링제 몰비율 (%)	100	100	100	81.5/18. 5	69.8/30. 2	25.2/74.7	69.8/30.2	69.8/30.2
컴파운드 무늬점도 (ML100@1+4)	65	55	64	60	59	65	59	58
경도 (Shore-A)	64	63	64	64.5	64	63.5	65	64
인장강도 (kgf/cm ²)	210	190	195	220	215	215	215	220
300%모듈러스 (kgf/cm ²)	98	93	95	100	96	102	98	99
신장률(%)	510	500	505	520	510	510	520	530
Tg(℃)	-8.5	-10.2	-9.5	-8.2	-8.4	-9.4	-8.5	-8.6
tan δ at 0℃	0.7325	0.6953	0.7012	0.7631	0.7521	0.7723	0.07621	0.07701
tan δ at 60℃	0.0801	0.0853	0.0876	0.0702	0.0715	0.0709	0.0715	0.0712

* PS¹⁾: 다가성 폴리실록산 (Mn 1345)* PS²⁾: 다가성 폴리실록산 (Mn 901)* PS³⁾: 다가성 폴리실록산 (Mn 1863)

【발명의 효과】

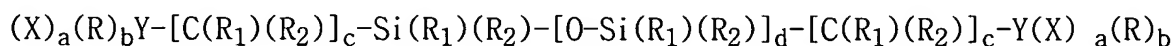
<69> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 화학식 1로 표시되는 다가성 폴리실록산과 화학식 2로 표시되는 틴 화합물의 혼합 커플링제를 사용하여 제조된 고무를 타이어 재료에 사용할 경우 커플링제로 사용된 다가성 폴리실록산과 틴할라이드 화합물의 영향으로 타이어 제조에 사용된 보강재인 실리카 및 카본블랙과의 상용성이 기존제품에 비하여 현저히 증가하고, 타이어 제조 공정성이 개선되는 효과를 보여, 궁극적으로는 카본블랙, 실리카 단독을 무기 충전제로 사용하는 경우 및 실리카-카본블랙 혼합 무기 충전제를 사용할 경우 모든 배합에서 타이어에 요구되는 내마모도 성능의 향상과 바람직한 높은 습윤저항 및 낮은 회전저항의 값을 나타내는 동시에 배합의 가공성 측면에서도 개선된 물성을 기대할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

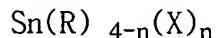
공역디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체를 탄화수소 용매 및 루이스 염기 하에서 유기리튬 촉매 존재 하에 공중합하여 얻어진 리빙중합체 말단을, 다음 화학식 1로 표시되는 다가성 폴리실록산과 다음 화학식 2로 표시되는 틸 할라이드 혼합물로 이루어진 혼합 커플링제를 이용하여 커플링시켜 얻어진 라디알 형태의 공중합체.

화학식 1



상기 식에서, X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로젠 원자이고; Y는 Si 또는 C 이고; R은 메틸, 에틸, 프로필기 등을 포함한 탄소 원자수 20이하의 저급 알킬기, 또는 $(X)_e(R_1)_fBz$ 이며; R_1 은 R과 같거나, 수소원자, 할로젠으로 치환된 알킬기, 또는 할로젠으로 치환된 실란기이며; R_2 는 X 또는 R_1 과 같거나, $(X)_g(R_1)_hC-[C(R_1)(R_2)]_{c-1}$ 이고; a는 1~3이며, b는 0~2이고, $a + b = 3$ 이며; c 는 1~1000; d는 1~50000이고; e와 f는 각각 0~5이며, $e + f = 5$ 이고; g와 h는 각각 0~3이며, $g + h = 3$ 이고; Bz 는 벤젠환이다.

화학식 2



상기 식에서, R은 메틸, 에틸, 프로필기 등을 포함한 탄소원자수 20이하의 저급 알킬기이며; X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로젠 원자이며, n은 1~3의 정수이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 공역디엔계 단량체는 1,3-부타디엔 또는 이소프렌이며, 비닐 방향족 단량체는 스티렌 또는 알파 메틸 스티렌인 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 다가성 폴리실록산은 α, ω -비스(2-트리클로로실릴에틸)폴리디메틸실록산, α, ω -비스(2-디클로로메틸실릴에틸)폴리디메틸실록산 및 α, ω -비스(2-클로로디메틸실릴에틸)폴리디메틸실록산로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 틴 할라이드는 트리메틸틴 클로라이드 또는 틴테트라클로라이드인 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 루이스 염기는 테트라하이드로 퓨란인 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 6】

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서, 루이스 염기는 탄화수소 용매에 대하여 50 ppm 내지 45,000ppm 범위로 포함되는 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 혼합 커플링제는 상기 화학식 1로 표시되는 다가성 폴리실록산 대비 틴 할라이드의 몰비가 5:95~95:5인 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 8】

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서, 혼합 커플링제는 촉매를 기준으로 하여 0.01 ~ 3 mmol로 포함되는 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 공역디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체는 공역디엔계 단량체 대비 비닐 방향족 화합물의 몰비율 5:95~95:5로 포함되며, 총 단량체의 함량은 탄화수소 용매 중 5 내지 40중량%임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서, 유기리튬 화합물은 단량체 100g당 0.1~5mmol로 함유되는 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 탄화수소 용매는 n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산, 메틸 시클로펜탄, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 공중합체는 무니점도(ML@100℃ 1+4)가 30~150이며, 공역디엔 단위의 비닐구조 함량이 10~90중량%인 것임을 특징으로 하는 라디알 형태의 공중합체.

【청구항 13】

제 1 항의 공중합체를 포함하여 성형된 타이어 트레드.